

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-85174

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 1/02		9349-4F		
27/20	Z	9349-4F		
27/28	1 0 2	9349-4F		
27/32	C	9349-4F		
27/34		9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-223586

(22)出願日 平成6年(1994)9月19日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 館 和久

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 岡本 武

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 村松 美紀子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 多層中空成形体

(57)【要約】

【目的】 自動車用燃料に対するバリヤ性能や、耐衝撃性などの機械的強度に優れており、かつその製造においてはバリ等の再生利用に優れる多層中空成形体を提供する。

【構成】 ポリエチレン層と、ポリアミド系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物および熱可塑性ポリエステル1種又は2種以上の混合物により構成されるバリヤ層とが、変性ポリオレフィン樹脂層により構成される接着層を介して積層されてなる多層積層材料から成形された多層中空成形体において、該ポリエチレン層が、一部又は全部が不飽和カルボン酸またはその無水物により変性されたポリエチレン60～95重量部および無機フィラー5～40重量部を含有するポリエチレン組成物により構成されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン層と、ポリアミド系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物および熱可塑性ポリエステル<sup>1</sup>の1種又は2種以上の混合物により構成されるバリヤ層とが、変性ポリオレフィン樹脂層により構成される接着層を介して積層されてなる多層積層材料から成形された多層中空成形体において、該ポリエチレン層が、一部又は全部が不飽和カルボン酸またはその無水物により変性されたポリエチレン60～95重量部および無機フィラー5～40重量部を含有するポリエチレン組成物により構成されていることを特徴とする多層中空成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多層中空成形体に関し、詳しくは自動車用燃料（ガソリン）、炭化水素と酸素含有有機化合物との混合物、例えばアルコールを含有するガソリン（ガソール）に対するバリヤ（透過防止）性能、耐圧特性やその製造の際発生するバリ等の再生利用（リクレーン）性に優れる、薄肉軽量の多層中空成形体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術と課題】 自動車の燃料タンクは、従来より衝撃時の安全性向上や形状の自由度を高める目的等から、従来より中空成形法によるプラスチック化の試みが行われて来ている。樹脂製燃料タンクに要求される特性としては、燃料に対する透過防止性能（ガスバリヤ性）、およびタンクとしての耐衝撃性等の機械的強度に優れることが挙げられる。一方、ポリオレフィンと比較的安価で、耐衝撃性や機械的強度に優れるためプラスチック化材料として適しているが、ガスバリヤ性に劣るという問題があり、種々の改良が提案されている。

【0003】 例えば、ポリオレフィン製タンクの内面をフッ素ガス（F<sub>2</sub>）やスルホンガス（SO<sub>3</sub>）で化学処理する方法、比較的バリヤ性に優れるポリアミドとアルキルカルボキシ置換したポリオレフィンとを複合させた変性ポリアミドを、ポリオレフィンの連続マトリックス相中にこれらを層状に形成させるラミネーター方法などが挙げられる。しかし、これらの方法では未だバリヤ性が本用途では十分ではなく、環境保護を目的として今後さらに厳格化する法規制への対応が難しく、さらに形成される変性ポリアミドの層状形態が成形条件によって安定しにくく、耐衝撃性を低下させたりする問題もあり、完全な方法とは言えない。

【0004】 一方、化学処理法では処理の耐久性や処理時の環境問題がある。また、例えば特公平1-14049号公報に記載されているように、ポリアミド系樹脂やエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物または熱可塑性ポリエステル等のガスバリヤ性に優れた材料をバリヤ層とし、これと主層であるポリオレフィンとを変性ポリオレ

フィンからなる接着層を介して積層する多層化方法が提案されている。この多層化法は、得られる成形体のガスバリヤ性が非常に優れたものとなり、自動車の燃料タンクのプラスチック化法の中で最も有効な方法として実用化が進んでいる。しかし、この方法は経済的観点から、成形時に発生する多層バリ等の再生材を耐衝撃性などの機械的強度を低下させることなく特定割合で、例えば安定的には50重量%程度の割合で原料に戻すことが必要である。また、製造コスト面では課題を残しており、さらに低コストにする必要があり、このためには自動車用樹脂製燃料タンクに必要とされる性能や製造時に発生するバリなどのリクレーン性を維持させつつ、タンク自体をより軽量化することが考えられる。しかしながら、薄肉化に伴うタンク自体の耐圧力性や形状保持性の低下の対策として、剛性に優れた材料の開発が必要となり、現状では未だ満足されるタンクとして完成されたものはない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる現状に鑑み、自動車用燃料タンク等に要求される条件であるガスバリヤ性、耐圧力性や耐衝撃性等の機械的強度に優れ、バリ等のリクレーンが可能で、且つ高剛性により薄肉軽量化された多層中空体を提供することを目的として鋭意検討した結果、主層となるポリエチレン層として無機フィラーで複合化された特定のポリエチレン組成物を用いることによってこの目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、ポリエチレン層と、ポリアミド系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物および熱可塑性ポリエステルの1種又は2種以上の混合物により構成されるバリヤ層とが、変性ポリオレフィン樹脂層により構成される接着層を介して積層されてなる多層積層材料から成形された多層中空成形体において、該ポリエチレン層が、一部又は全部が不飽和カルボン酸またはその無水物により変性されたポリエチレン60～95重量部および無機フィラー5～40重量部を含有するポリエチレン組成物により構成されていることを特徴とするものである。

## 【0007】

## 【発明の具体的説明】

## （1）ポリエチレン層

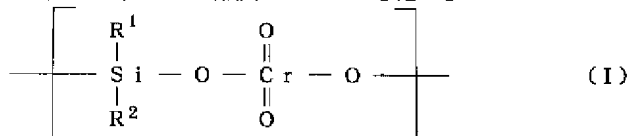
## ① ポリエチレン

本発明における多層中空成形体のポリエチレン層を構成するポリエチレン組成物のポリエチレン成分としては、ハイロードメルトフローレイト（190℃、21.6kg荷重）が1～10g/10分、好ましくは3～8g/10分であり、密度が935kg/m<sup>3</sup>以上、好ましくは940～970kg/m<sup>3</sup>のものが望ましい。ポリエチレンのハイロードメルトフローレイトが1g/10分未満では無機フィラーとの均一混練が難しく且つ中空成

3

形時の押出性や成形性が悪くなり、また10g/10分を超えるとやはり中空成形時の成形性（ドローダウン性）が悪くなる。ポリエチレンの密度が935kg/m<sup>3</sup>未満であると、多層中空成形体の高剛性化が難しくなり、また970kg/m<sup>3</sup>を超えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

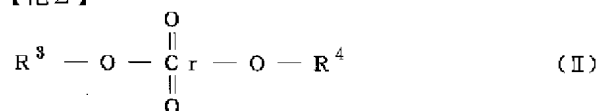
【0008】上記の物性を有するポリエチレンとしては、種々のポリエチレンを使用することができ、例えばチーグラ型触媒で製造される各種のポリエチレン、高圧ラジカル法で製造されるポリエチレン、クロム触媒で\*10



【0011】（式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数が1～14の炭化水素基を示す）、または

【0012】

【化2】

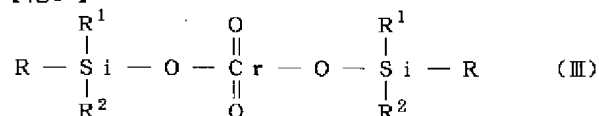


【0013】（式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は炭素数が7～20の立体障害多脂環式炭化水素基を示す）で表されるクロム触媒と還元剤を用いたものが好ましい。

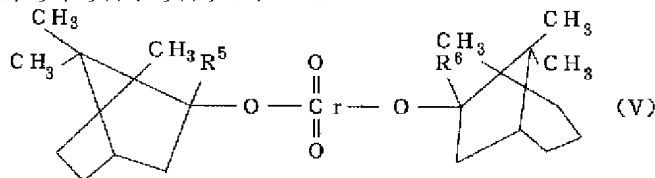
【0014】特に好ましいクロム化合物としては、下記式：CrO<sub>3</sub>、または

【0015】

【化3】



【0016】（式中、R、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数が1～14の炭化水素基、好ましくは3～10個の炭素原子を含有する炭化水素基を示す）で表されるビストリヒドロカルビルシリルクロメートであり、例としてビストリフェニルシリルクロメート、ビストリメチルナフチルシリルクロメート、ビストリエチルフェニルシリルクロメート、ビストリナフチルシリルクロメート、ビストリキシリルシリルクロメート、ビストリトリルシリルクロメート※



【0021】

【化7】

4

\*製造されるポリエチレン等を挙げることができる。これらの中でも、クロム触媒で製造されるポリエチレンが好ましい。

【0009】クロム触媒としては、例えばCrO<sub>3</sub>で表されるフィリップス触媒、クロム触媒を還元剤で還元させてなる触媒、例えば特公昭44-2996号、同44-3827号および同47-1766号公報等に記載されているような、下記式：CrO<sub>3</sub>、

【0010】

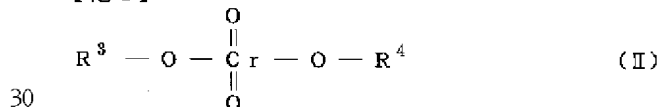
【化1】

※ト等が挙げられる。これらの中でも、最も好ましいものとしては、ビストリフェニルシリルクロメートが挙げられる。

【0017】さらに、好ましいクロム化合物の他の例は、下記式（II）で表されるジアルキルクロメートであり、例えばジアダマンチルクロメート（下記式（I））、ジ-2-アルキルボルニルクロメート（下記式（V））、ジ-2-アルキルフェニルクロメート（下記式（VI））等が挙げられる。これらの中でも最も好ましいものは、ジアダマンチルクロメートである。

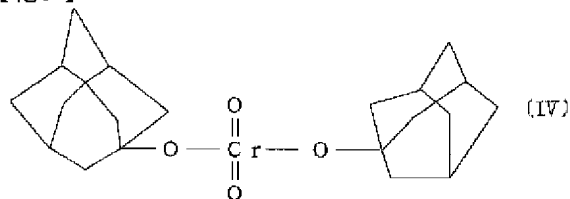
【0018】

【化4】



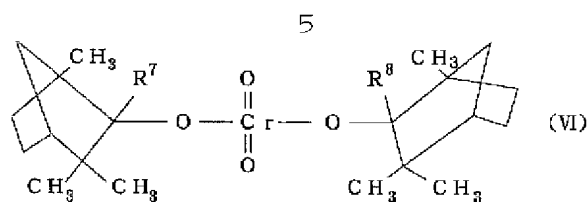
【0019】

【化5】



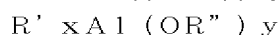
40 【0020】

【化6】



【0022】(上記式中、 $R^3$ および $R^4$ は炭素数が7～20の立体障害多脂環式炭化水素基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は炭化水素基を示す)

【0023】これらのクロム触媒は、一般にシリカなどの多孔質無機酸化物に上記クロム化合物を担持させて用いられる。また、該クロム触媒は還元剤で還元して得られるものが好ましく、その際還元剤としては一般式：



( $\times$ 及び $y$ は1または2の整数でその合計は3であり、 $R'$ および $R''$ は1～14個の炭素原子を含有する炭化水素基を示す。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドが好適である。炭化水素基の種類としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルカリール基、脂環式、双環式及び類似の炭化水素基などを挙げる  
ことができる。これらの還元剤は、単独でも、2種以上の混合物として用いることもできる。また触媒組成については、還元剤中のアルミニウム原子とシリクロメートル化合物中のクロム原子のモル比率(以下 $Al/Cr$ 比と略記する)は100～0.5であり、好ましくは15：0.5であり、特に好ましくは5.0～1.0である。

【0024】これらの触媒を用いるエチレンの重合方法としては、公知の懸濁重合、溶液重合、例えば、特公昭60-1882号公報に示されているような気相で重合させる方法などの手法が適用でき、エチレン単独重合以外に1種または2種以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合が可能である。 $\alpha$ -オレフィンとしては炭素数が3～10個のもので、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等であり、好ましくはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が挙げられる。

【0025】上記したように、クロム触媒により製造されるポリエチレンの使用が好ましいが、必要に応じて、他のポリエチレン、例えばチーグラ触媒、ラジカル触媒等により製造されるポリエチレンを併用することも可能である。

#### 【0026】②変性ポリエチレン

上記したポリエチレンを不飽和カルボン酸またはその無水物で変性することにより変性ポリエチレンが調製される。変性に用いられる不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボ

ン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸無水物が挙げられ、中でもアクリル酸または無水マレイン酸が好ましい。変性されたポリエチレンとそれに配合される後記無機フィラーとの親和性を改良するために、不飽和カルボン酸またはその無水物が、0.005～5重量%、好ましくは0.01～2重量%含有されるようにポリエチレンが変性されることが望ましい。ポリエチレン中の不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量が0.005重量%未満では、親和性改良の効果が発揮されないで好ましくなく、また5重量%を超えると親和性改良効果見合いのコストが高くなり、経済性の観点から好ましくない。

【0027】変性の方法としては、ポリエチレンと不飽和カルボン酸又はその無水物を押出機中で熔融混練する方法、適当な分散媒中に懸濁しているポリエチレンに不飽和カルボン酸またはその無水物を添加して加熱攪拌する方法等がある。変性ポリエチレンは、ポリエチレン層の形成に使用するポリエチレン全体を直接変性したもので、不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量の高い変性ポリエチレン(以下、高濃度変性ポリエチレンという)を予め製造し、これを未変性ポリエチレンと混合して変性度合い(不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量)を任意に調整したものでよい。

#### 【0028】③無機フィラー

上記変性ポリエチレンに配合される無機フィラー成分としては、マイカ、繊維状フィラー、タルク、珪酸カルシウム(ウォラストナイト)、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、シリカ、カオリン、カーボンブラックなどが挙げられる。なお、マイカには白マイカ、金マイカ、黒マイカなどの種類や、製法の異なるものがあり、いずれも使用可能であるが、コスト見合いの剛性改良効果の点から、湿式粉碎や湿式分級した白マイカおよび金マイカが好ましいものとして挙げられる。また、繊維状フィラーには、好ましいものとしてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維、塩基性硫酸マグネシウム繊維、炭酸カルシウム繊維、珪酸カルシウム繊維などが挙げられる。これら無機フィラーは1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】これらの無機フィラーは、平均粒径が0.1～1500 $\mu m$ 、好ましくは0.1～500 $\mu m$ であり、且つ平均アスペクト比が1～300、好ましくは5～200のものが適している。特に好ましい例としては、平均粒径が8～100 $\mu m$ であり且つ平均アスペクト比が10～100のマイカ、あるいは平均粒径が8～13 $\mu m$ で且つ平均アスペクト比が5～100のガラス繊維が挙げられる。

【0030】平均粒径および平均アスペクト比が上記範囲未満のものは、多層中空成形体の剛性向上効果が不十

分となる傾向にあり、一方、上記範囲を超えると衝撃強度などの機械的強度の低下やリクレーム性を損ねやすくなる傾向にある。また、ポリエチレンとの親和性向上の目的から各種の界面活性剤； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン類、ビニルトリクロロシランなどのビニルシラン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン類等のシラン系カップリング剤；金属石鹸などで表面処理された無機フィラーは特に好適なものとして使用できる。

#### 【0031】④ポリエチレン組成物

本発明で使用されるポリエチレン組成物は、上記変性ポリエチレンと上記無機フィラーを混合して得られるものである。ポリエチレン組成物の調製は、変性ポリエチレン（高濃度変性ポリエチレンと未変性ポリエチレンの混合物を含む）と無機フィラーを、例えば予めヘンシェル型ミキサー、リボンブレンダーなどで混合した後一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ロールミキサー、ニーダーなどの通常の混練機を用いて熔融混練することにより行うことができる。この場合、各成分の分散が良好に行われるように、比較的高混練を行うことが好ましく、通常は二軸押出機を用いた混練・造粒が行われる。混練は変性ポリエチレンと無機フィラーを同時にミキサーに供給して行うことができるが、例えばマイカやガラス繊維を使用する場合は、その混練による破損を避けるために、二軸押出機の前半部に変性ポリエチレンを供給処理し、ついで該押出機の後半部に設けられたフィード口から無機フィラーを供給して混練することが好ましい。このような手法により、中空成形体の剛性や耐衝撃性の向上を図ることができる。

【0032】ポリエチレン組成物中の変性ポリエチレンと無機フィラーの割合は、変性ポリエチレンが60～95重量%、好ましくは70～95重量%であり、無機フィラーが5～40重量%、好ましくは5～30重量%である。無機フィラーの割合が5重量%未満では多層中空成形体の剛性向上の効果が乏しく、また40重量%超過では耐衝撃性などの機械的物性やリクレーム性が著しく低下し、さらに中空成形においてパリソンがブローアップ時に破れたり、ピンチオフ部における融着や二次加工部品の融着が不十分となる。

#### 【0033】(2)バリア層

本発明の多層中空成形体のバリア層を構成する樹脂としては、ポリアミド系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物または熱可塑性ポリエステルから1種または2種以上の混合物として選ばれるものである。ポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-または1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-またはp-キシリレンジアミンのような脂肪族、脂環族または芳

香族のジアミンとアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような脂肪族、脂環族または芳香族のジカルボン酸とから製造されるポリアミド樹脂；6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノカルボン酸から製造されるポリアミド樹脂； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ドデカラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムから製造されるポリアミド樹脂；およびこれらの成分からなる共重合ポリアミド樹脂；またはこれらのポリアミド樹脂の混合物が挙げられる。

【0034】具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン612、ナイロン46、ナイロンMXD・6およびナイロン6/66等の共重合体が挙げられる。さらに接着性向上等の目的から、これらのポリアミドにエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン等の $\alpha$ -オレフィンの2種または3種以上の共重合体ゴムであるオレフィン系エラストマー（例えばエチレン・プロピレン共重合体やエチレン・ブテン共重合体など）を不飽和カルボン酸またはその無水物により変性したものを配合することが可能であり、これは本発明における好適な態様の一つである。

【0035】エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物（ケン化EVA）としては、その化学組成を限定するものではないが、燃料バリア性から考えて、エチレン含量が25～50モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を、そのケン化度が93%以上、好ましくは96%以上となるようにケン化することにより得られるものが好ましい。

【0036】熱可塑性ポリエステルとしては、飽和二塩基酸とグリコール類の縮合により得られるものであり、例えばエチレングリコールとテレフタル酸より得られるポリエチレンテレフタレート；フタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、グルタル酸、コハク酸、シュウ酸などの飽和二塩基酸を共重合体成分としたポリエチレンテレフタレート共重合体；およびジオール成分として1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等を共重合体成分としたポリエチレンテレフタレート共重合体；または、1,4-ブタンジオールを共重合体成分としたポリテトラメチルテレフタレートが挙げられる。

#### 【0037】(3)接着層

本発明の多層中空成形体の接着層を構成する変性ポリオレフィンとしては、上記したポリエチレン組成物に用いられる変性ポリエチレンと同様に、上記した不飽和カルボン酸またはその無水物により変性したポリオレフィンが用いられる。不飽和カルボン酸またはその無水物により変性するポリオレフィンとしては、エチレン単重合体、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィンが挙げられるが、主層を構成するポ

リエチレン層と同種のものを用いることが接着性を高める観点から好ましい。変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量は、0.005~10重量%の範囲内で不飽和カルボン酸が付加したものであることが好ましい。変性の方法としては上記のポリエチレンの変性の方法と同様に行うことができる。また接着層の形成に使用するポリオレフィン全体を直接変性する方法以外に、不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量の高い変性ポリオレフィンを予め製造し、これを未変性ポリオレフィンと混合して、変性度合いを任意に調製したものでよい。

#### 【0038】(4) 付加的成分

本発明における上記各層の樹脂には本発明の効果を著しく損なわない範囲で、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱加工安定剤、着色剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、核剤等の各種の添加剤；他のオレフィン系重合体、例えばポリプロピレン、エチレン・プロピレンゴム等を配合することができる。

#### 【0039】(5) 多層中空成形体

本発明の多層中空成形体は、上記した各層樹脂を用い、ポリエチレン組成物層とポリアミド系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物または熱可塑性ポリエステルから選ばれた層とが変性ポリオレフィン樹脂層を介して接着されている3層形態が基本的な層構成として含まれる多層積層形態を有するものであり、このような3層形態を含む多層積層体としては、ポリエチレン組成物層／接着層／バリヤ層／接着層／ポリエチレン組成物層の順に構成される3種5層体が好ましいものとして挙げられる。各層の層厚はその使用目的によりガスバリヤ性や機械的強度、その他要求性能に応じて適宜設定される。例えば、自動車の燃料タンクについていえば、バリヤ層および接着層は各々、積層体全体肉厚の約2~4%の層構成割合に設定されるのが一般的である。層構成割合が2%未満になるとガスバリヤ性が不十分となり、成形加工も困難となる傾向にある。また4%を超えても、ガスバリヤ性がさらに改良される効果は期待できず、かえって機械的強度の低下をもたらす、さらに材料のコストアップとなり、またリクレームの際のバリヤ材の割合が増加するので、好ましくない。

【0040】本発明の多層中空成形体の製造は、前述の各層を構成する樹脂をブロー成形機に接続する各々の押出機に供給し、熔融可塑性後、多層押出ダイを経て各層間の乱れのない均一層構成の多層熔融バリソンを押出し、所望の形状を有する金型内でブロー成形することにより得られる。成形時に発生するバリについては、バリを多層成形材料のいずれかの層に、あるいはバリのみの層を付加して、リクレームすることができる。通常、発生したバリは、機械粉碎された後に、二軸混練機等により熔融混練を実施し、再生ペレット化する。この再生ペレットはポリエチレンのバージンペレットに10~50

重量%の範囲で混合され、ポリエチレン層を構成する原料にリクレームされる。

【0041】多層中空成形体の製造時に発生するバリは、通常バリヤ樹脂を含む多層形態であるので、これをリクレームのために粉碎後熔融すると、熔融物中でバリヤ樹脂が細かく分散されず、そのためにバリを再利用した樹脂材料からの多層中空成形体は機械的強度が低下するという問題がある。バリヤ樹脂を微細分散させるために、バリの熔融混練時に高せん断をかけると、高分子量ポリエチレンやバリヤ樹脂自身の熱劣化を生じ物性低下を招き、また低せん断で熔融混練が不十分であるとバリヤ樹脂が少なくとも分散粒径100 $\mu$ m以下に細かく分散されず同じく物性低下を招いてしまい、完全なリクレームは従来成し遂げられていなかった。しかしながら、本発明の多層中空体製造時に発生するバリは、これを粉碎し、バリヤ樹脂を細かく分散すべく熔融混練させ再生ペレットとした後、ポリエチレン層原料へ通常50重量%未満の割合で連続的にリクレームさせても、得られる成形体の機械的強度等の物性低下は極めて少ない。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1~16

##### (1) ポリエチレン層

##### ① ポリエチレン

ポリエチレンとして以下の方法により製造されたポリエチレンを使用した。

##### (i) PE-1の製造

特公昭47-1766号公報の実施例を参考にして、4リットルの脱水ヘキサンに785gのシリカ（デビソン社製「952」を平均粒径50 $\mu$ mに篩分けし、300℃で24時間焼成したもの）と20gのビストリフェニルシリルクロメートと6gのジエチルアルミニウムエトキシサイドを用い、Al/Cr比1.5の触媒組成物を調製した。この触媒を用いて特公昭60-1882号公報にて公知の流動床式気相重合法により、重合温度99℃、エチレン分圧1.3MPa、水素をエチレンとの分圧比0.02にて、コモノマーとしてブテン-1をエチレンとの分圧比0.006で共重合を行い、造粒し、ハイロードメルトフローレイト5g/10分、密度948g/m<sup>3</sup>のエチレン・ブテン-1共重合体であるポリエチレン（以下PE-1と略記する）を得た。

##### 【0043】(ii) PE-2

特開昭51-112891号公報の実施例<触媒の製造>を参考にして、クロム担持率0.5重量%、チタン担持率3.5重量%の酸化クロム触媒を調製した。この触媒を用いて該公報にて公知の流動床式気相重合法により、重合温度109℃、エチレン分圧1.5MPa、水素をエチレンとの分圧比0.02、酸素0.14ppmにて、コモノマーとしてブテン-1をエチレンとの分圧比

0.002で共重合を行い、造粒し、ハイロードメルトフローレイト50g/10分、密度957g/m<sup>3</sup>のエチレン・ブテン-1共重合体であるポリエチレン（以下PE-2と略記する）を得た。

#### 【0044】(iii) PE-3

ハロゲン化マグネシウム含有化合物に担持されたチタン触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる高活性チーグラ型触媒を用いて、n-ヘプタンを溶媒とした多槽連続スラリー重合を行い、ハイロードメルトフローレイト4.7/10分、密度946kg/m<sup>3</sup>のエチレン・ブテン-1共重合体であるポリエチレン（以下PE-3と略称する）を得た。

#### 【0045】②高濃度変性ポリエチレンの製造

上記PE-2に無水マレイン酸変性処理を施し、無水マレイン含量1.0重量%の高濃度変性ポリエチレン(MPE-1と略記する)を得た。

#### 【0046】③無機フィラー

無機フィラーとしてつぎのものを使用した。

マイカ：平均粒径90μm、アスペクト比50の、アミノシランで表面処理された金マイカ

ガラス繊維：平均繊維径9μm、長さ6mmの、アミノシランで表面処理されたガラス繊維

#### 【0047】④ポリエチレン組成物の調製

上記のポリエチレン、高濃度変性ポリエチレン、無機フィラーをそれぞれ表1に示す配合割合となるように混練し、造粒してポリエチレン組成物を得た。混練・造粒は予めポリエチレンと高濃度変性ポリエチレンを均一混合した後、二軸混練機（池貝鉄工社製PCM型）を用いて、230℃の温度条件で熔融混練を前半部で行い、ついで無機フィラーを後半部のフィード口から供給することにより行った。

#### 【0048】(2) バリヤ層

バリヤ層樹脂として次の原料を使用した。

##### (i) ポリアミド樹脂

相対粘度(JIS K6810)6.2、融点(DSC法)225℃であるナイロン-6（以下BR-1と略記する）と相対粘度4.3、融点195℃であるナイロン6/66共重合体（以下BR-2と略記する）

##### (ii) エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物

メルトフローレイト(190℃、2.16kg)1.3g/10分、エチレン含有量32モル%である(株)クラレ製「エバル」(以下BR-3と略記する)

##### (iii) 熱可塑性ポリエステル

比重1.31、融点225℃であるポリブチレンテレフタレート〔帝人社製「C700N」〕(以下BR-4と略記する)

#### 【0049】(3) 接着層

接着層樹脂として次ぎの原料を使用した。ハイロードメルトフローレイト10g/10分、密度0.935g/cm<sup>3</sup>である無水マレイン酸変性ポリエチレン（以下AD-

1と略記する)

#### 【0050】(4) 多層中空体の成形

上記のポリエチレン組成物、接着層樹脂およびバリヤ層樹脂を用いて、多層中空成形機（日本製鋼所(株)製「NB60G」）の多層ダイからポリエチレン組成物層/接着層/バリヤ層/ポリエチレン組成物層の3種5層構成を持つ多層熔融バリソンを共押出し、金型を閉じ中空成形を行うことにより内容積70リットル、目付け5kgのバリヤ層（肉厚約120μm）の異なる4種類の多層中空成形体を得た。各成形体の肉厚は約5mm厚であり、各層の構成はポリエチレン層/接着層/バリヤ層=91:6:3であった。

#### 【0051】(5) リクレーム

次に同時に発生した多層成形バリをそれぞれ粉砕機（朋来鉄工(株)製、穴径7mmφのメッシュパス）にて粉砕し、平均粉砕粒径2mm程度の粉砕品を得た。この粉砕品を二軸混練機（日本製鋼所(株)社製TEX44mmφ）にてスクリュウ回転数250rpm、出口樹脂温度280℃、吐出量55kg/hr、比エネルギー0.3~0.4の条件にて熔融混練を施し、再生ペレットを得た。なお、光学顕微鏡観察で、これらの再生ペレット中に於けるバリヤ層樹脂の分散粒径はいずれも100μm以下であった。

【0052】これらのバリヤ材の異なる再生ペレットそれぞれ50重量%に対して、対応するポリエチレン組成物50重量部を混合後、各々中空成形を行い再度ペレットが配合された多層中空成形体（縦50cm×横70cm×高さ20cmの容器）を得た。以上バリヤ材の異なる4種類それぞれについて得られた、再生材を含まない多層中空成形体と、繰返しパス処理による再生材を含む多層中空成形体について、下記の試験評価を実施し、その結果を表1に示した。

【0053】1) 曲げ弾性率：JIS K7203準拠、23℃

（上記成形体の胴部平坦部から、長さ80mm×幅10mm×厚さ4±0.5mmの試験片を切削し、測定に供した）

##### 2) 耐圧試験

上記成形体に水70リットルを注入し、口部をポリエチレン層と同じポリエチレン組成物の板で熱融着した。ついで該成形体の肩部に約8mm径の穴を上から開け、ニップルをねじ込みそれにボールバルブを取り付けた。これを1昼夜、53℃のオーブン中に保管し、その後ボールバルブを介して2.94Paの圧力空気を封入し、53℃のオーブン中に5時間放置後、変形による亀裂、水漏れ発生を評価した。

○：亀裂、水漏れなし

△：亀裂、水漏れまでは至っていないが、変形が著しい

×：亀裂、水漏れあり

#### 【0054】3) 低温落下衝撃試験

## 13

得られた多層中空成形体に水／エチレングリコール混合溶液を入れ、全体重量を70kgとし口部を密閉し、-40℃下で十分冷却後に、多層中空成形体のピンチオフ部を下にして表1に示す高さからコンクリート面へ落下させ割れの有無を調べ、限界の落下高さを求めた。

## 【0055】4) ガスバリアー試験

運輸省基準に準拠し、先ず多層中空成形体に約15kgのレギュラーガソリン及びこれにメタノールを20重量％を混合したものをそれぞれ充填し、同種の多層中空成形体胴部から切出した平板で口部を熱融着して、封入を行なった。封入後、運輸省基準に準拠し、40℃に調整したスチームオーブン室内に20間放置し、重量変化の経

## 14

時測定を行い、1日当たりの平均透過量を求めた。

## 【0056】比較例1～16

実施例で使用したポリエチレン、高濃度変性ポリエチレン、バリア層樹脂、接着層樹脂を用い、実施例と同様の方法で表2に示す組み合わせの多層中空成形体を成形し、さらにリクレームについても同様に行った。なお、比較例3及び4についてのみ、多層中空成形体の目付けが7kgとなるように成形を行った。これらについても、実施例と同様に評価し、その結果を表2に示した。

## 【0057】

## 【表1】

10



表1

	層	主層	実 施 例															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
層 構 成	主 層	ポリエチレン PE-1	85	42.5	75	37.5	75	37.5	75	37.5	75	37.5	65	32.5	75	37.5	75	37.5
		PE-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5
	（ 重 量 % ）	高濃度変性 ポリエチレン	5	2.5	5	2.5	5	2.5	5	2.5	5	2.5	5	2.5	5	2.5	5	2.5
		無機フィラー マイカ	10	5	20	10	20	10	20	10	20	10	30	15	-	-	-	-
		ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10	10	5
成	再生材ブレンド		-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
	バリア層		BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-2	BR-2	BR-3	BR-3	BR-4	BR-4	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1
	接着層		AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1
成	曲げ弾性率(23℃) MPa		1,530	1,490	1,840	1,750	1,820	1,720	1,860	1,690	1,810	1,740	2,510	2,390	1,940	1,630	1,500	1,460
形	耐圧試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
体	低温落下衝撃試験 高さ		>10	>10	>10	8	>10	8	>10	8	>10	8	8	6	>10	6	8	8
性	(限界落下高さ)																	
能	ガスバリアー試験 g/日/タンク																	
評	ガソリン		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.8	0.9	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
値	ガソリン/メタノール 20重量%混合液		6.8	7.1	6.6	6.9	7.4	7.7	1.3	1.5	0.6	0.8	6.5	6.8	7.5	7.8	6.8	7.2

表2

層 構 成	主 層	比 較 例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
層 構 成	ポリエチレン PE-1	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	50	25	80	40	90	45
	PE-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5
	高濃度変性 ポリエチレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	2.5	-	-	-	-
	無機フィラー マイカ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45	22.5	20	10	-	-
	ガラス繊維	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
層 構 成	再生材ブレンド	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
	バリア層	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-2	BR-2	BR-3	BR-3	BR-4	BR-4	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1	BR-1
層 構 成	接着層	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1	AD-1
	成形体	940	950	950	950	940	940	970	970	970	980	3,450	3,270	1,890	1,720	920	930
層 構 成	耐圧試験	△	△	○	○	△	△	△	△	△	△	×	×	○	○	△	△
	低温落下衝撃試験 (限界落下高さ)	>10	8	>10	>10	>10	8	8	6	8	6	2	2	4	2	8	6
層 構 成	ガスバリアー試験 g/日/タンク																
	ガソリン	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	1.0	1.0	0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
	ガソリン/メタノール 20重量%混合液	7.6	7.8	7.4	7.5	8.3	8.4	1.5	1.5	1.0	1.1	6.2	7.5	6.8	7.1	7.7	7.9

【0059】

【発明の効果】本発明の多層中空成形体は、自動車用燃料タンク等に要求される特性であるガスバリア性と共に、バリ等のリクレーム性に優れ、リクレームにより再\*

\* 生原材料を含む場合に於いても耐衝撃性に優れた多層中空体であることから、自動車用燃料タンクとしてその工業的利用価値は極めて有益である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		9349-4F		
// C 0 8 K 7/04	K F T			
C 0 8 L 23/26	L D A			